

jp04214771/pn

L2 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2004 JPO on STN
ACCESSION NUMBER: 1992-214771 JAPIO
TITLE: RESIN COMPOSITION FOR POWDER COATING
INVENTOR: NOZAKI TOKUZO; ATSUMI KATSUYOSHI; FUJIMOTO KATSUYA
PATENT ASSIGNEE(S): NIPPON ESTER CO LTD
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC

JP 04214771	A	19920805	Heisei	C09D005-03

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1990-409989 19901211
ORIGINAL: JP02409989 Heisei
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1990-409989 19901211
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined
Applications, Vol. 1992
INT. PATENT CLASSIF.:
MAIN: C09D005-03
SECONDARY: C09D005-03; C09D163-00; C09D163-00; C09D167-02

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a resin composition for powder coating giving a stable coating film causing little weight loss in reaction by combining two kinds of polyesters having respective specific acid values with a triglycidyl isocyanurate hardener.

CONSTITUTION: The objective resin composition is produced by kneading (A) a non-gelatinized polyester having an acid value of $\geq 1,200 \text{g-eq/10<SP>6</SP>g}$, (B) a non-gelatinized polyester having an acid value of $200-1,000 \text{g-eq/10<SP>6</SP>g}$ and (C) a triglycidyl isocyanurate hardener with a kneader, etc. The weight ratio of the component A: component B is 70:30 to 10:90 and the difference (absolute value) of the gelling times of the components A and B is $\geq 3 \text{min}$. A semigloss or full gloss coating film can be produced from the resin composition without causing the contamination of a baking oven.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/03	P N S A	6904-4 J		
	P N G B	6904-4 J		
163/00	P J F	8416-4 J		
	P K L	8416-4 J		
167/02	P L B	8933-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平2-409989

(22) 出願日 平成2年(1990)12月11日

(71) 出願人 000228073

日本エステル株式会社

愛知県岡崎市日名北町4番地1

(72) 発明者 野崎 徳三

愛知県西尾市桜木町3-4

(72) 発明者 渥美 勝義

愛知県岡崎市六名東町2-17

(72) 発明者 藤本 勝也

愛知県岡崎市東大友町堀所4-2

(74) 代理人 弁理士 児玉 雄三

(54) 【発明の名称】 粉体塗料用樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 酸価が1200 g eq/10⁵ g 以上の実質的にゲル化していないポリエステルA、酸価が200~1000 g eq/10⁵ g の実質的にゲル化していないポリエステルB及びトリグリシジルイソシアヌレート系硬化剤とからなり、ポリエステルA及びポリエステルBの配合比が重量比で70:30~10:90であり、かつポリエステルAとBとのゲル化時間の差(絶対値)が3分以上である粉体塗料用樹脂組成物。

【効果】 末端ヒドロキシル基の多いポリエステルとブロックダイソシアネート系硬化剤とからなるもののよう、ブロック剤の飛散による焼付け炉の汚染の問題がなく、反応時の重量減少が少なく安定した塗膜を与える粉体塗料用樹脂組成物が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸価が $1200\text{ g eq}/10^6\text{ g}$ 以上の実質的にゲル化していないポリエステルA、酸価が $200\sim 1000\text{ g eq}/10^6\text{ g}$ の実質的にゲル化していないポリエステルB及びトリグリシジルイソシアヌレート系硬化剤とからなり、ポリエステルA及びポリエステルBの配合比が重量比で $70:30\sim 10:90$ であり、かつポリエステルAとBとのゲル化時間の差（絶対値）が3分以上である粉体塗料用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半艶消しないし艶消し塗膜を与える粉体塗料用樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】粉体塗料としては、エポキシ系、アクリル系、ポリエステル系等のものが知られているが、中でもポリエステル系粉体塗料、特にトリグリシジルイソシアヌレート系硬化剤で硬化する末端が主にカルボキシル基のポリエステルからなる粉体塗料は、耐候性及び熱安定性に優れた塗膜を与える塗料として知られている。

【0003】粉体塗料は、家電、自動車、建材を初めとする多くの分野で使用されているが、塗装された塗面は美的観点から光沢が要求される場合（60度鏡面光沢度で $90\sim 100\%$ 程度）と、艶消し（60度鏡面光沢度で 30% 程度以下）又は半艶消し（60度鏡面光沢度で $30\sim 70\%$ 程度）が要求される場合とがある。

【0004】従来、このような艶消し又は半艶消し粉体塗料を調製する方法としては、粒子の粗い顔料を多量に添加する方法や、ポリエステル粉体塗料とアクリル粉体塗料の2種類の粉体塗料をドライブレンドする方法（特公昭61-19668号公報）等が知られている。

【0005】しかしながら、粗粒子の顔料を多量に添加する場合には、塗膜の平滑性や機械的強度が低下するという問題がある。また、2種類の粉体塗料をドライブレンドする方法は、一段階の塗料化で艶消し又は半艶消し塗料を得ることができず、塗料製造コストが高くなると共に、ブレンドの不均一性や回収使用時のブレンド率の変化等の問題がある。

【0006】このような問題を解決するものとして、特開昭64-1770号公報には、水酸基価が $1200\text{ g eq}/10^6\text{ g}$ 以上のポリエステルと水酸基価が $200\sim 1000\text{ g eq}/10^6\text{ g}$ のポリエステル及びブロックイソシアネート系硬化剤とからなり、かつ両ポリエステルのゲル化時間の差が3分以上である粉体塗料用樹脂組成物が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この粉体塗料用樹脂組成物を用いた粉体塗料では、ポリエステルとブロックイソシアネート系硬化剤との反応時に、ブロック剤が飛散して焼付け炉を汚染させたり、 10% 程度の重量減少が起こるという問題があった。

(2)

【0008】本発明はこのような問題を解決し、焼付け炉の汚染の問題がなく、反応時の重量減少が少なく安定した塗膜を与える粉体塗料用樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために研究を重ねた結果、特定の酸価を有する2種類のポリエステルとトリグリシジルイソシアヌレート系硬化剤とを組み合わせることにより、この目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

【0010】すなわち、本発明は、酸価が $1200\text{ g eq}/10^6\text{ g}$ 以上の実質的にゲル化していないポリエステルA、酸価が $200\sim 1000\text{ g eq}/10^6\text{ g}$ の実質的にゲル化していないポリエステルB及びトリグリシジルイソシアヌレート系硬化剤とからなり、ポリエステルA及びポリエステルBの配合比が重量比で $70:30\sim 10:90$ であり、かつポリエステルAとBとのゲル化時間の差（絶対値）が3分以上である粉体塗料用樹脂組成物を要旨とするものである。

【0011】本発明において、酸価及びゲル化時間は、次の方法で求められる値である。

酸 価

ジオキサンに溶解し、水酸化カリウムメタノール溶液で滴定して求める。

ゲル化時間

ポリエステルにトリグリシジルイソシアヌレート系硬化剤；チバ・ガイギー社製アラルダイトPT-810をカルボキシル基とグリシジル基が当量になる量及び酸化チタン粉末を $33\text{重量}\%$ 混合し、試料量 90 g 、温度 160°C でブラベンダー・プラスチコーダー（ブラベンダー社製）で硬化曲線を求め、その変曲点までの時間をゲル化時間とする。

【0012】本発明の樹脂組成物において、ポリエステルAの酸価は $1200\text{ g eq}/10^6\text{ g}$ 以上、好ましくは $2000\sim 4000\text{ g eq}/10^6\text{ g}$ 、ポリエステルBの酸価は $200\sim 1000\text{ g eq}/10^6\text{ g}$ とすることが必要である。ポリエステルAの酸価が $1200\text{ g eq}/10^6\text{ g}$ 未満では良好な艶消し効果が得られにくい。また、ポリエステルBの酸価が $200\text{ g eq}/10^6\text{ g}$ に満たないと、塗膜の表面に大きな凹凸が生じ、平滑性が低下する傾向があり、一方、 $1000\text{ g eq}/10^6\text{ g}$ を超えると、塗膜の機械的強度が低下したり、艶消し効果が十分でなくなったりする。

【0013】ポリエステルA及びBは、実質的にゲル化していないポリエステルであることが必要である。ここで、「実質的にゲル化していないポリエステル」とは、一般的な粉砕機で粉砕可能であり、熔融時に流動可能なポリエステルを意味する。ゲル化したポリエステルでは、塗料化が困難であり、また、均一な塗膜が形成できない。

【0014】本発明においては硬化剤として、反応時の重量減少度合、低温硬化性等の観点から、結晶性の3官

3

能複素環式エポキシ化合物であるトリグリシジルシアヌレート系硬化剤を用いる。そして、硬化剤の使用量は、ポリエステル樹脂のカルボキシル基量にほぼ対応する官能基量、好ましくは0.8~1.2倍当量の範囲とするのが適当である。

【0015】本発明の樹脂組成物において、ポリエステルAとBとの配合比は、重量比で70:30~10:90、好ましくは40:60~20:80である。この範囲を外れる配合比では艶消し効果が十分でない。

【0016】また、本発明の樹脂組成物において、ポリエステルAとBとのゲル化時間の差(絶対値)を3分以上とすることが必要であり、3分未満では艶消し塗面が得られない。高度の艶消し塗面(60度鏡面光沢度で20%以下)とするには5~10分とするのが好ましい。この範囲を外れる樹脂同士の配合では艶消し効果が十分でなかったり、機械的強度が低下したりして好ましくない。

【0017】本発明においては、ポリエステルAの酸価、ポリエステルA及びBの配合比ならびにゲル化時間の差によって艶消し程度をコントロールすることが可能である。例えば、ポリエステルAの酸価がおよそ3000 g eq/10⁶ g以上で、ポリエステルAとBとの配合比が3:7の場合、ゲル化時間の差が3~4分である樹脂同士の配合とすると60度鏡面光沢度が50~60%の半艶消し塗面を得ることができ、同じく5分程度とすると60度鏡面光沢度が20%位の艶消し、同じく6分以上とすると60度鏡面光沢度が10%以下の完全艶消しの塗面を得ることが可能である。

【0018】酸価が高いポリエステル樹脂を得るには、一旦得られたポリエステル樹脂に2価以上のカルボン酸又はカルボン酸無水物を添加し、公知のエステル化反応、付加反応又は解重合反応を行う等の方法をとることができる。

【0019】本発明の樹脂組成物の一成分であるポリエステルAとしては、次のようなカルボン酸成分とアルコール成分とから得られるものが好ましく用いられる。

【0020】カルボン酸成分テレフタル酸及び/又はイソフタル酸を主体とし、必要に応じて他の多価カルボン酸、例えば、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、少量のトリメリット酸、ピロメリット酸等の3価以上のカルボン酸を加えたもの。

【0021】アルコール成分エチレングリコール又はネオペンチルグリコールを主体とし、必要に応じて他の2価アルコール、例えば、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール等の脂肪族グリコールを加えたもの。

【0022】また、本発明の樹脂組成物の一成分であるポリエステルBとしては、次のようなカルボン酸成分とアルコール成分とから得られるものが好ましく用いられる。

4

(3)

【0023】カルボン酸成分テレフタル酸及び/又はイソフタル酸を主体とし、必要に応じて2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸等の脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸や少量のトリメリット酸、ピロメリット酸等の3価以上の多価カルボン酸を加えたもの。

【0024】アルコール成分エチレングリコール及びネオペンチルグリコールを主体とし、必要に応じてジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール等の脂肪族グリコールを加えたもの。

【0025】また、ポリエステルA及びBは、粉体化が容易な平均重合度4~50のものが好ましい。

【0026】さらに、ポリエステルA及びBは、軟化点が50~150℃の範囲のものが好ましい。軟化点が50℃未満では、粉体化した樹脂が凝集して固化しやすく、耐ブロッキング性が劣る傾向があり、一方、150℃を超えると、混練温度を高くすることが必要となり、塗料化時に硬化剤との反応が進み、結果として塗膜の平滑性や機械的強度が低下する傾向がある。

【0027】本発明の粉体塗料用樹脂組成物は、上記のようなポリエステルA及びBと硬化剤とをニーダー又はロールを用いて70~150℃で混練することにより調製することができる。

【0028】なお、本発明の樹脂組成物には、必要に応じて硬化触媒、レベリング剤、その他の添加剤を配合することができる。

【0029】

【実施例】次に、実施例及び比較例によって本発明を具体的に説明する。なお、特性値は次に示す方法で測定した。

【0030】

平均重合度

ゲルパーミエーションクロマトグラフ法で求めた。

酸 価

前述の方法で求めた。

軟化点

ホットベンチで加熱し、目視により求めた。

ゲル化時間

前述の方法で求めた。

60度鏡面光沢度

JIS K 5400に準じて求めた。

平滑性

塗膜の平滑性を目視により評価した。

耐衝撃性

JIS K 5400に準じ、直径1/2インチ、500gの球を使用して求めた。

エンビツ硬度

JIS K 5400に準じて求めた。

50 促進耐候性

JIS K 5400に準じて求めた。(200時間)

重量減少率

反応前後の重量差の反応前の重量に対する割合を求めた。

【0031】

参考例1、2 [ポリエステルAの調製]

表1に示した化合物を攪拌翼を有するステンレス製反応缶に仕込み、250℃で加熱攪拌し、生成した水を連続的に反応系外に除去した。続いて、触媒として三酸化アンチモンを5.84重量部加え、減圧度0.50mmHgに保って、28

10

0℃で4時間反応した後、270℃に降温し、表2示した化合物を添加し、密閉下で解重合反応を行い、ポリエステル樹脂1及び2を得た。

【0032】

参考例3～4 [ポリエステルBの調製]

使用する化合物の種類又は使用量を表1及び表2に示し*

参 考 例	1	2	3	4	5	6	7
テレフタル酸	16500	14940	13280	11620			
イソフタル酸		1680	3320	4980			
テレフタル酸ジメチル					19400	17450	15520
イソフタル酸ジメチル						1940	3880
エチレングリコール	3720	310	2480	9300	3100		2480
ネオペンチルグリコール	10400	16120	12480		11440	16640	12480
ジエチレングリコール				1060			

(重量部)

【0035】

【表2】

参 考 例	1	2	3	4	5	6	7
トリメリット酸	5760	2880		384		192	576
イソフタル酸			1107	775	830	684	332

(重量部)

【0036】

実施例1～8、比較例1～4

表4及び表5に示すポリエステル樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート系；チバ・ガイギー社製アラルダイドPT-810、レベリング剤；BASF社製アクロナール4F、ベンゾイン及び酸化チタンを表4に示す割合で採り、F

40

M20B型ヘンシェルミキサー（三井三池製作所製）でドライブレンドした後、PR-46型コニーダー（ブス社製）

*たように変更した以外は、参考例1、2と同様にして、ポリエステル樹脂3及び4を得た。

【0033】

参考例5～7 [ポリエステルBの調製]

表1に示した化合物及び触媒として酢酸亜鉛4.39重量部を攪拌翼を有するステンレス製反応缶に仕込み、220℃で加熱攪拌し、生成したメタノールを連続的に反応系外に除去した。続いて、触媒として三酸化アンチモンを5.84重量部加え、0.5mmHg以下の減圧度を保って280℃で4時間重縮合反応を行い、高重合度のポリエステル樹脂を得た後、270℃に降温し、表2に示した化合物を加え、密閉下で解重合反応を行ってポリエステル樹脂5～7を得た。各ポリエステル樹脂の特性値を表3に示す。

【0034】

【表1】

を用い、110℃で熔融混練し、冷却、粉碎後、145メッシュの金網で分離して粉体塗料を得た。得られた粉体塗料をリン酸亜鉛処理鋼板上に膜厚が50～60μmになるように静電塗装して160℃で20分間焼付けを行った。塗膜性能を評価した結果を、ポリエステル樹脂のゲル化時間差当業者共に表6及び表7に示す。

【0037】

【表4】

	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
ポリエステル樹脂 1	25	25	25	18	20			
ポリエステル樹脂 2						28	28	28
ポリエステル樹脂 3	61							
ポリエステル樹脂 4		61						
ポリエステル樹脂 5			62	72		64		
ポリエステル樹脂 6					62		64	
ポリエステル樹脂 7								63
硬化剤	12	12	12	10	12	8	8	9
レベリング剤	1	1	1	1	1	1	1	1
ベンゾイン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
酸化チタン	50	50	50	50	50	50	50	50

(重量部)

【0038】

【0039】

【表5】

【表6】

	比 較 例			
	1	2	3	4
ポリエステル樹脂 1			64	5
ポリエステル樹脂 2	27			
ポリエステル樹脂 3			15	89
ポリエステル樹脂 4	64	67		
ポリエステル樹脂 5				
ポリエステル樹脂 6		29		
ポリエステル樹脂 7				
硬化剤	9	4	21	6
レベリング剤	1	1	1	1
ベンゾイン	0.5	0.5	0.5	0.5
酸化チタン	50	50	50	50

(重量部)

	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
ゲル化時間差 (分)	6.4	5.0	7.9	7.9	7.3	5.8	5.0	3.3
60度鏡面光沢度 (%)	5	25	4	30	5	48	41	51
平滑性	良好	—	—	—	—	—	—	—
耐衝撃性 (cm)	>50	>50	40	>50	>50	>50	>50	>50
エンビツ硬度	H	2H	H	H	2H	H	H	H
重量減少率 (%)	1.2	1.1	1.0	0.9	1.1	0.8	0.8	0.9
促進耐候性	異常なし	—	—	—	—	—	—	—

【0040】

【表7】

(6)

特開平4-214771

9

(6)

10

	比 較 例			
	1	2	3	4
ゲル化時間(分)	2.7	2.3	6.4	6.4
60℃減色光度(%)	70	85	90	92
平滑性	良好	←	←	←
耐衝撃性(cm)	40	>50	35	>50
エンピン硬度	H	HB	3B	HB
重量減少率(%)	0.8	0.8	1.5	0.7
促進耐蝕性	異常なし	←	←	←

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、焼付け炉の汚染の問題がなく、反応時の重量減少が少なく安定した半艶消しないし完全艶消し塗膜を与える粉体塗料用樹脂組成物が提供される。

【表3】

10

ポリエステル樹脂	1	2	3	4	5	6	7
平均重合度	3.5	6.8	14.8	14.9	19.5	19.7	19.8
酸価(g eq/10 ³ g)	3510	1850	540	610	400	450	590
軟化点(℃)	68	72	80	78	85	82	85
ゲル化時間(分)	4.5	6.8	10.9	9.5	12.4	11.8	10.1